

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192841

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

---

(51)Int.Cl.

C23C 18/08  
C22B 11/00  
C23C 14/14  
G21K 1/06

---

(21)Application number : 04-344632

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 24.12.1992

(72)Inventor : MIYAMOTO MASAHIKO  
IKEDA TSUTOMU  
CHIBA KEIKO  
TANIGUCHI TAKASATO  
YAGI TAKAYUKI

---

## (54) FORMATION OF NOBLE-METAL SINGLE CRYSTAL GROUP, APPLIED ARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a noble-metal single crystal group, which is appropriately used especially for the sample substrate of a scanning tunneling microscope, an X-ray mask structure, a diffraction grating element for the reflection-type optical element, a bump for bump bonding, etc., and to produce the applied articles.

CONSTITUTION: A gold complex soln. obtained by dissolving gold in a soln. capable of dissolving gold is heated, volatilized, reduced by a reducing agent and decomposed. Consequently, gold is supersaturated in the soln. to deposit a gold single crystal, and specified gold single crystal group or gold crystal thin film is formed.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3253716

[Date of registration] 22.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192841

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
C 23 C 18/08  
C 22 B 11/00  
C 23 C 14/14 9271-4K  
G 21 K 1/06 C 8607-2G

C 22 B 11/04

審査請求 未請求 請求項の数29(全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-344632

(22)出願日 平成4年(1992)12月24日

(71)出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72)発明者 宮本 雅彦  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 池田 勉  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72)発明者 千葉 啓子  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74)代理人 弁理士 若林 忠

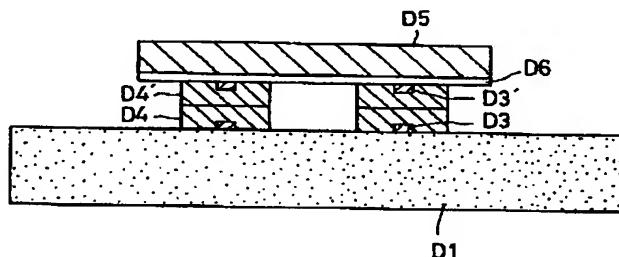
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 貴金属単結晶群の形成方法並びに適用品及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、特定の貴金属単結晶群の形成方法並びに適用品及びその製造方法に関し、特に走査型トンネル顕微鏡用の試料基板、X線マスク構造体、反射型光学素子用の回折格子素子及びバンプボンディング用のバンプ等に好適に用いられる貴金属単結晶群の形成方法並びに該形成方法により得られる上記適用品及びその製造方法の提供を目的とする。

【構成】 金を溶解する溶液に金を溶解せしめた金錯体溶液を、昇温揮発処理および還元剤添加などの分解処理を施すことにより、該溶液中の金を過飽和状態に移行させ、金単結晶を析出させて特定の金単結晶群や金結晶薄膜を形成する方法により上記の目的達成を図る。



## 記載のX線マスクの製造方法。

【請求項1】 前記金錯体溶液中の金錯体の分解処理が、該金錯体を構成する物質の溶液系への還元剤の添加によって行なわれることを特徴とする請求項7乃至9の何れかに記載のX線マスクの製造方法。

【請求項12】 所望のパターンを有するX線吸収体、該吸収体を支持するX線透過膜、及びこれらを保持する保持枠からなるX線マスク構造体において、該X線吸収体が、請求項7乃至11の何れかに記載の方法により作製され且つ、111方位の高い金単結晶群からなる金薄膜が選択堆積により形成されたことを特徴とするX線マスク構造体。

【請求項13】 所望のパターンを有するX線吸収体、該吸収体を支持するX線透過膜、及びこれらを保持する保持枠からなるX線マスク構造体において、該X線マスク構造体が、請求項8乃至12の何れかに記載の方法により作成されたことを特徴とするX線マスク構造体。

【請求項14】 金を溶解する特性を有する溶液に金を溶解させた金錯体溶液を用い、該金錯体溶液から金単結晶を選択的に形成させる反射型光学素子用の回折格子素子の製造方法において、核形成密度の大きい材料からなる面と、核形成密度の小さい材料からなる面とを隣接して配した基板に、該金錯体溶液中の金錯体を分解処理することにより、該溶液中の金を過飽和状態に移行させ、該核形成密度の大きい基板表面のみに単結晶群からなる金結晶薄膜を選択的に形成させることを特徴とする回折格子素子の製造方法。

【請求項15】 前記金錯体溶液中の金錯体が、[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>であることを特徴とする請求項14記載の回折格子素子の製造方法。

【請求項16】 前記金錯体溶液中の金錯体が、[AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>であることを特徴とする請求項14記載の回折格子素子の製造方法。

【請求項17】 前記金錯体溶液中の金錯体の分解処理が、該金錯体を構成する物質の溶液系からの揮発により行なわれることを特徴とする請求項14乃至16の何れかに記載の回折格子素子の製造方法。

【請求項18】 前記金錯体溶液中の金錯体の分解処理が、該金錯体を構成する物質の溶液系への還元剤の添加によって行なわれることを特徴とする請求項14乃至16の何れかに記載の回折格子素子の製造方法。

【請求項19】 反射型光学素子用の回折格子素子において、セラミック及び半導体等の基板上に、金を溶解する特性を有する溶液に金を溶解させた金錯体溶液を用い請求項14乃至18の何れかに記載の方法により、金単結晶を選択的に形成させることを特徴とする反射型光学素子用の回折格子素子。

【請求項20】 前記選択的に形成させる金単結晶の形状が、階段状の構造を有することを特徴とする請求項19記載の回折格子素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 貴金属単結晶群の形成方法において、貴金属を溶解する特性を有する溶液に貴金属を溶解させた貴金属錯体溶液を用い、該貴金属錯体を分解処理することにより溶液中の貴金属を過飽和状態に移行させて、貴金属単結晶を析出せしめることを特徴とする貴金属単結晶群の形成方法。

【請求項2】 前記分解処理が、溶液系の100℃以下の昇温によって、前記貴金属錯体を構成する成分の溶液系からの揮発を促進することにより行なわれることを特徴とする請求項1記載の貴金属単結晶群の形成方法。

【請求項3】 前記分解処理が、溶液系への還元剤の添加によりなわれることを特徴とする請求項1記載の貴金属単結晶群の形成方法。

【請求項4】 走査型トンネル顕微鏡用の試料基板において、該基板が下地基板とその上に析出させた貴金属単結晶群により構成され、該貴金属単結晶群が請求項1乃至3の何れかに記載の方法により形成され、且つ該貴金属単結晶の最大径が10μm以上、アスペクト比が10以上の平板状で500nm平方における最大表面凹凸が0.8nm以内であることを特徴とする走査型トンネル顕微鏡用試料基板。

【請求項5】 前記貴金属単結晶の平板面方位が、111方位(X線回折)であることを特徴とする請求項4記載の走査型トンネル顕微鏡用試料基板。

【請求項6】 前記試料基板を構成する下地基板が、セラミック材料、半導体材料及び貴金属材料からなる群より選ばれるものであることを特徴とする請求項4記載の走査型トンネル顕微鏡用試料基板。

【請求項7】 所望のパターンを有するX線吸収体、該吸収体を支持するX線透過膜、及びこれらを保持する保持枠からなるX線マスク構造体の形成方法において、金を溶解する特性を有する溶液に金を溶解させた金錯体溶液を用い、該X線吸収体の所望の位置に核形成密度の大きい材料からなる面を設け、不所望の位置に核形成密度の小さい材料からなる面を隣接して配し、該金錯体溶液中の金錯体を分解処理することにより、溶液中の金を過飽和状態に移行させ、該核形成密度の大きい基板表面のみに単結晶群からなる金結晶薄膜を選択的に形成することによりX線吸収体を作製することを特徴とするX線マスクの製造方法。

【請求項8】 前記金錯体溶液中の金錯体が、[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>であることを特徴とする請求項7記載のX線マスクの製造方法。

【請求項9】 前記金錯体溶液中の金錯体が、[AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>であることを特徴とする請求項7記載のX線マスクの製造方法。

【請求項10】 前記金錯体溶液中の金錯体の分解処理が、該金錯体を構成する物質の溶液系からの揮発により行なわれることを特徴とする請求項7乃至9の何れかに

【請求項21】前記階段状の構造が、前記金単結晶を選択的に形成させるプロセスを少なくとも2回以上繰り返し行なうことにより形成させるものであることを特徴とする請求項19記載の回折素子。

【請求項22】バンプボンディング用のバンプの形成方法において、金を溶解する特性を有する溶液に金を溶解させた金錯体溶液を用い、該金錯体溶液中の金錯体を分解処理することにより、該溶液中の金を過飽和状態に移行させ、金の核形成密度の大きい基板表面のみに、金単結晶群からなる金単結晶薄膜を選択的に形成させることを特徴とする金薄膜からなるバンプの形成方法。

【請求項23】前記金錯体溶液中の金錯体が、[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>であることを特徴とする請求項22記載のバンプの形成方法。

【請求項24】前記金錯体溶液中の金錯体が、[AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>であることを特徴とする請求項22記載のバンプの形成方法。

【請求項25】前記金錯体溶液中の金錯体の分解処理が、該金錯体を構成する物質の溶液系からの揮発により行われることを特徴とする請求項22乃至24の何れかに記載のバンプの形成方法。

【請求項26】前記金錯体溶液中の金錯体の分解処理が、該金錯体を構成する物質の溶液系への還元剤の添加によって行われることを特徴とする請求項22乃至24の何れかに記載のバンプの形成方法。

【請求項27】バンプを用いるバンプボンディングにおいて、該バンプが金単結晶群からなる金結晶薄膜よりもなることを特徴とするバンプボンディング。

【請求項28】前記金結晶薄膜よりなるバンプを用いるバンプボンディングにおいて、該バンプが請求項22乃至26の何れかに記載のバンプ形成方法により形成された金薄膜からなるバンプであることを特徴とする請求項27記載のバンプボンディング。

【請求項29】前記バンプを有する第1及び第2の基板の、各々のバンプを押し当てて圧接することにより、該第1の基板と第2の基板の電気的接続を行うことを特徴とする請求項28記載のバンプボンディング。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は走査型トンネル顕微鏡用試料基板、X線マスク構造体、回折格子素子及びバンプボンディング用バンプ等に好適に用いられる貴金属単結晶群の形成方法並びに該形成方法により得られる上記適用品及びその製造方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】本発明の第一に関し、近年、物質表面及び表面近傍の電子構造を直接観察できる走査型トンネル顕微鏡（以下STMと云う）が開発され[G. Binnig et al., Helvetica Physica acta, 55, 726 (1982)]、単結

晶、非結晶を問わず高分解能で実空間像の観測ができるようになり、しかも試料物質に電流による損傷を与えずに低電力で測定できる利点をも有し、さらには超高真空中のみならず大気中や溶液中でも動作し、種々の材料に對して適用できるため広汎な応用が期待されている。

【0003】特に、大気中及び溶液中の測定においては、有機系・バイオ系高分子薄膜の観察が分子・原子レベルの分解能で可能なことから、盛んに観察が行われている。こうした試料を観察する場合、平坦な基板に薄膜を固定する必要があるが、従来こうした基板には原子レベルの平坦性が必要なことから、HOPG (Highly ordered pyrolytic graphite; 高配向熱分解グラファイト) のへき開面や、へき開したマイカ（雲母）上に真空蒸着法やCVD法で成膜した金薄膜が用いられてきた。

【0004】本発明の第二に関し、近年、半導体集積回路の高密度化及び高速化に伴い、集積回路のパターン線幅が約3年間当たりで70%縮小されるような傾向にある。大容量メモリ素子の更なる集積化により焼付装置も一層の高性能化が要求され、転写可能な最小線幅が0.3μm以下という高性能が要求され始めている。そのため、露光波長としてX線領域(0.2~2nm)の光を利用したステッパーが開発されつつある。そのX線露光装置に用いるX線マスクは、従来は図10~12に示すような製造工程で作製された図10(e)、11(d)及び12(d)に示すような構造をなすものであった。X線透過膜上のX線吸収体の非パターン形成部には何も残存していない構造である。詳細を述べるが、X線吸収体形成方法として、電解メッキ法を用いる場合を図10に示す。B51は保持枠となる基板で、Siウェハーがよく用いられる。X線透過膜B52としては窒化珪素、炭化珪素などX線透過性の良い厚さ2μm程度の薄膜が用いられる。

【0005】X線吸収体成膜用メッキ電極B55となるクロム(5nm)と金(50nm)をEB蒸着により連続蒸着すると、図10(a)に示すようになる。その上に、電子線描画装置にて所望の微細レジストパターンB54を形成し、図10(b)に示すようにする。用いるレジストは単層でも多層でも良い。次に、電解金メッキにより、X線吸収体B53となる金を形成する。レジストパターンB54を剥離すると図10(c)に示すようになる。さらに、X線吸収体のない部分の金属薄膜B55の剥離を行うが、アルゴンガスを用いたスパッタエッチ又は、反応性ガス(塩素系ガス)を用いてエッティングされ、図10(d)に示すようになる。最後にSiウェハーをバックエッティングし、保持枠B51を形成し図10(e)に示すようなものにする。

【0006】又、図11に、真空蒸着法もしくは無電解メッキ法とエッティングを用いる場合を示す。B61は保持枠となる基板で、Siウェハーがよく用いられる。X

線透過膜B 6 2としては窒化珪素、炭化珪素などX線透過性の良い厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の薄膜が用いられる。次に、真空蒸着法もしくは無電解メッキ法を用い金薄膜B 6 3を形成し、図11(a)に示すようにする。その上に電子線描画装置にて所望の微細レジストパターンB 6 4を形成し、図11(b)に示すようにする。用いるレジストは単層でも多層でも良い。さらに、金薄膜をアルゴンガスを用いたスパッタエッチ又は反応性ガス(塩素系ガス)を用いてエッティングし図11(c)に示すようにする。最後にSiウェハーをバックエッティングし、保持枠B 6 1を形成し図11(d)に示すようにする。

【0007】次に、図12に、真空蒸着法もしくは無電解メッキ法とリフトオフを用いる場合を示す。同様に、B 7 1は保持枠となる基板で、Siウェハーが、X線透過膜B 7 2としては窒化珪素、炭化珪素などX線透過性の良い厚さ $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度の薄膜が用いられる。図12(a)に示すようになる。その上に、電子線描画装置にて所望の微細レジストパターンB 7 4を形成し、図12(b)に示すようにする。用いるレジストは単層でも多層でも良い。

【0008】次に、真空蒸着法もしくは無電解メッキ法により、X線吸収体B 7 3となる金を形成する。レジストパターンB 7 4を剥離し、リフトオフを行い図12(c)に示すようにする。最後にSiウェハーをバックエッティングし、保持枠B 7 1を形成し図12(d)に示すようにする。

【0009】本発明の第三に関し、階段状の構造を有する回折格子は、フレネルレンズやブレーズドグレーティング等の連続的な格子構造を有し、多段の階段状に近似しており、フォトリソグラフィ技術等の半導体製造技術を用いて作製された回折格子は、公知であって例えば、米国特許第4,895,790号に開示されている。図15は同米国特許(第4,895,790号)に開示された回折格子素子の製造プロセスを示す。

【0010】SiO<sub>2</sub>等の透明な基板101上にCr層102を蒸着し、さらに、フォトレジスト層103をコートする。このような層構成を有する基板は、EB描画装置等で作製されたマスク104を用いて格子のパターンがUV露光される。その後ウェットエッチでフォトレジスト層103及びCr層102が除去され、前記マスクパターンがCr層102に転写され、反応性イオンエッティング法(RIE法)によって基板101をエッティングして、残存するCr層102を除去する。

【0011】この場合、RIE法でエッティングされる基板101のエッティング深さは、式 $d = \lambda / 2(n - 1)$ で表わされ、 $\lambda$ は回折格子を使用する際の使用光波長、nは基板101の屈折率である。この反応性イオンエッチのエッティングレートは1分あたり $10\text{ nm}$ から $20\text{ nm}$ であり、前記使用光波長を、 $\lambda = 632.8\text{ nm}$ とし、基板として石英を使用したとすると、エッティング深

さとして $703\text{ nm}$ が必要であり、又エッティング時間は約1.5時間程度必要となる筈である。

【0012】以上のプロセスによって2段の位相格子を作製することができる。多段の格子を作製する場合には、前記と同様のプロセスを繰り返し行なうことによって作製される。この場合、位相レベル(段数)をKとし、マスクの数をNとすると、 $K = 2^n$ であって、各ステップでの反応性イオンエッティングによるエッティング深さは、式 $d = \lambda / 2^n(n - 1)$ を満たすことが必要である。但しλは使用光波長、nは基板の屈折率である。例えば、4レベルの格子では、2枚のマスクを用いて、第1ステップで、式 $d = \lambda / 2(n - 1)$ の深さのエッティングを行ない、第2ステップで、式 $d = \lambda / 4(n - 1)$ の深さのエッティングを行なうが、従来は上記の方法によって多段の格子を作製していた。

【0013】本発明の第四に関し、近年LSIの高機能化や大容量化に伴い、LSIチップの取り出し電極数が増大し、且つ電極寸法も小さくなっている。LSIチップを回路基板やICパッケージへ電気的に接続する半導体実装技術としては、ワイヤボンディング方式、TAB(Tape Automated Bonding)方式、半田バンプを介したフリップチップ方式、導電ペーストや導電メッキ樹脂ボールによる半田を用いないソルダレス実装方式等があるが、ソルダレス実装方式は、半田リフロー時に要する温度に比べ比較的低温で電気的接続を行うことが可能であり、電極寸法の微小化(ファインピッチ化)に対応する次世代部品実装技術として実用化のための研究開発が盛んに行われている。中でも導電メッキ樹脂ボール接続法やマイクロバンプボンディング法(畠田、電気情報通信学会、CPM88-64, 1988)は、メカニカルコンタクト方式であることから、本質的には熱膨張フリーとなりLSIチップや回路基板に熱損傷を与えず、且つ基板と部品との熱膨張係数差を問題としない組み合わせを選択することができる。

【0014】マイクロバンプボンディングのプロセスを図20に示す。図20(a)に示すバンプ形成用基板D41上にAuバンプD43を電解メッキにより形成したバンプ形成用基板を、LSIチップD44上のアルミ電極D45に加圧・加熱し金アルミ合金を形成し転写して図20(b)に示すものを得る。転写率は加熱転写温度に依存している。次に、光硬化性絶縁樹脂D46を図20(c)のように滴下した回路基板D47上の配線電極D48とLSIチップD44を位置合わせし、加圧、紫外光を照射し、回路基板D47上へのLSIチップD44の実装を終了する(図20(d)参照)。

#### 【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一は、物質表面を非接触で高精度に観察するための走査型トンネル顕微鏡観察を行なう際の試料固定用基板に関し、特に特定の形成方法によって得られる貴金属単結晶群からなる

試料固定用基板に関し、本発明の第二は、半導体製造用X線露光装置等に用いられる転写すべきパターンが形成されたX線マスク構造体及びその製造方法に関し、又本発明の第三は、回折格子素子に関し特に階段状の構造を有する反射型回折格子素子及びその製造方法に関し、さらに本発明の第四は、IC基板、プリント基板等への部品実装技術特にハンプボンディング及びバンプの形成方法に関する。

【0016】走査型トンネル顕微鏡観察を行なう試料固定用基板としてHOPGのような層状結晶材料のへき開面を用いる場合、へき開面表面は非常に平坦であるが、一様な同一のへき開面で覆われることは無く、途中に多くの異なるへき開面によるステップや、へき開面が剥離したフレーク等が発生する。

【0017】こうした表面の欠陥部は、その上にSTM観察対象物として堆積させた有機系高分子膜や、生体系高分子膜の観察を困難にしてしまう。さらに、最近では、HOPG上のDNA分子観察において、HOPG上のステップ等の欠陥を、あたかもDNA分子のように誤認してしまう危険性を指摘した報告がなされている(Carol R. Clemmer他Science, VOL. 251, 640, 1991参照)。上記のように、HOPGがSTM用基板としてあまり適切でないという問題があった。

【0018】一方、マイカ上金薄膜については電総研の水谷氏らによりHOPG同様原子レベルで、平坦な表面が得られることが報告されている(“STMの化学・バイオへの利用”シンポジウム要旨集, 1990. 6. 14)。しかし、こうした金薄膜は基板温度を473Kに保持した状態で金を真空蒸着し、それをさらに723Kで熱処理することにより得られるもので、STM用基板を得る方法としては、設備的に大がかりで又プロセス的にも温度制御等甚だ手間がかかり過ぎる欠点があった。さらに金薄膜の基板がマイカに限定されてしまう欠点も有していた。

【0019】前記のように従来のX線マスクの製造工程において、図11の真空蒸着法もしくは無電解メッキ法とエッティングを用いる方法は、金吸収体を形成する場合には、エッティングの際再付着が発生し、アスペクト比の高いX線吸収体(線幅が0.3μm以下、厚さ0.7μm以上)を作製するのは困難である。

【0020】又、図12に示すように、真空蒸着法もしくは無電解メッキ法とリフトオフを用いる場合、アスペクト比の高いX線吸収体を形成するにはレジストパターンB75を吸収体よりもかなり厚く(吸収体の2倍程度)形成する必要があり、微細加工性という点において、図10に示した電解メッキ法を用いた製造方法に比べて不利である。

【0021】そのため従来法の中でも、金吸収体の形成には主に図10の電解メッキ法が用いられている。しか

し、電解メッキ法では、メッキ電極となる金属薄膜B54を剥離するためレジストを剥離し、金属薄膜自身も剥離するという工程がある。金属薄膜が残存した場合、吸収体のある部分とない部分におけるX線吸収率の比率という点では大きな問題ではないが、X線マスクを露光装置内で用いる場合に被露光物であるウェハーとマスクのアライメントを行う必要があるが、その際に通常可視光又は、赤外光を用いるためマスクは使用する光を透過しなくてはならない。そのため、金属薄膜B54は剥離する必要がある。

【0022】工程の煩雑さに加え、アスペクト比が高い微細な吸収体のパターンが支えられることなくX線透過膜上に存在することとなる。X線露光では通常プロキシミティ露光のためウェハーとマスクの間隔は、10~數10μmに保たれる。このような距離で6~8インチのウェハーが動かされるため、マスクはウェハーによる破損や欠陥が発生しやすい。

【0023】又、電解、無電解メッキ、真空蒸着法などの手段を用いて形成した金属膜にせよ応力が小さく、且つ表面粗さが小さい薄膜の形成は困難であった。X線マスク吸収体の金薄膜としては、X線吸収率が一定になるように表面粗さが小さく、吸収体の位置ずれが小さくなるよう応力が小さいことが要求される。しかし、上記の成膜法では表面粗さが小さくなり微細な粒径の膜は応力が大きく、応力の小さい膜は表面粗さが大きい。

【0024】上記のように従来の回折格子は、工程数が多く、特に反射型の回折格子においてさらに反射率を向上させるために、前記の方法によって作製した多段の回折格子上に、さらに高反射膜を蒸着しなければならないという問題点があった。又、近年の光集積回路用の光学素子としては、発光素子や受光素子等を形成した同一の半導体基板上に、これら光学素子を簡単で精度良く形成することが望まれている。

【0025】尚、前記のように従来例であるメカニカルコンタクト方式では、安定してコンタクト部を押しつぶす必要があり高精度に加圧力を制御せねばならず、さらにこの接続の信頼性はコンタクト部である樹脂ボールやAuバンプの復元力とチップ周辺樹脂の圧縮応力に依存していた。このため、高精度の加圧力の調整とチップ周辺樹脂の固化条件の制御が必要となり、さらに、上記接着条件はコンタクト抵抗値及び抵抗値の変動幅にも影響を与えるものであった。

【0026】さらに、マイクロバンプボンディング法ではバンプ転写プロセスにより100%転写するためには340℃以上の加熱が必要となり、バンプ形成用基板は加圧・加熱されることによる耐久性劣化の問題が生じた。LSIチップに関しても、従来のMOS等を用いたICでは上記加熱温度は問題ないものの、例えば誘電率の比較的高い酸化亜鉛等の、Si以外の機能性材料をチップ内に薄膜形成する場合、300℃以上の温度では特

性変化が起こりデバイス信頼性が低下し問題であった。

【0027】

【課題を解決するための手段】上記のように、本発明の第一は、特に物質表面を非接触で高精度に観察するための走査型トンネル顕微鏡観察を行なう際の試料固定用基板に関し、特に特定の形成方法によって得られる貴金属単結晶群からなる試料固定用基板に関し、本発明の第二は、半導体製造用X線露光装置等に用いられる転写すべきパターンが形成されたX線マスク構造体及びその製造方法に関し、又本発明の第三は、回折格子素子に関し特に階段状の構造を有する反射型回折格子素子及びその製造方法に関し、さらに本発明の第四は、IC基板、プリント基板等への部品実装技術特にハンプボンディング及びバンプの形成方法に関する。

【0028】本発明の第一は、STM用試料基板を任意の下地基板とその上に析出させた貴金属単結晶群により構成されたものを用い、貴金属単結晶としては貴金属を溶解した溶液から析出させた単結晶性と表面平坦性に優れたものを用いる事により、従来のHOPG基板に見られるような、へき開面に起因するステップやフレーク等の欠陥が無く、且つ作成方法が従来の金薄膜に比べて真空や高温を必要とせず極めて簡便で、しかも作成し易く且つ高性能なSTM用試料基板を提供するものである。

【0029】本発明の第二に関する上記問題点は、以下に示す本発明によって解決される。すなわち所望のパターンを有するX線吸収体、該吸収体を支持するX線透過膜、及びこれらを保持する保持枠からなるX線マスクの形成方法において、前記X線吸収体の所望の位置に核形成密度の大きい材料からなる面を設け、不所望の位置に核形成密度の小さい材料からなる面を隣接して配し、金錯体溶液中の金錯体を分解処理することにより、溶液中の金を過飽和状態に移行させ、前記核形成密度の大きい基板表面のみに111方位の高い単結晶群からなる金結晶薄膜の選択堆積により形成されたX線吸収体を有するX線マスク構造体と、そのX線マスクの製造方法によって解決される。

【0030】金錯体溶液中からの金結晶薄膜の選択堆積により作製された吸収体の製造工程においては、電解メッキのようにメッキ電極となる金属薄膜を必要としないために、煩雑な金属薄膜の剥離を行わなくてもよい。又核形成密度の小さい材料とX線透過膜を兼用することによって吸収体を透過膜で保護することができる。金錯体溶液中の金錯体を分解処理することにより、溶液中の金を過飽和状態に移行させて形成する金結晶薄膜の形成法を用いれば、数 $10\mu m$ 程度の線幅までの吸収体は単結晶で形成されるので、表面粗さは非常に小さく且つ、応力フリーの吸収体を作製することができる。

【0031】本発明の第三は又、セラミックや半導体基板上に金単結晶を選択的に形成されることにより、反射型の回折格子を構成させたものであり、特に金単結晶を

選択的に形成させるプロセスを数回くり返すことによって、マイクロフレネルレンズや、ブレーズ回折格子の鋸歯形状を階段状の構造によって近似させ、該回折格子素子を構成させたことを特徴とする。

【0032】又、本発明に用いる金単結晶の選択的形成方法は、核形成密度の大きい材料からなる面と、核形成密度の小さい材料からなる面とを隣接して配した基板上に、金錯体溶液中の金錯体を分解処理することにより、溶液中の金を過飽和状態に移行させ、前記核形成密度の大きい基板表面のみに単結晶群からなる金結晶薄膜を形成させることを特徴とする金薄膜の選択形成方法である。

【0033】又、本発明の第四はバンプボンディングにおいては、バンプが単結晶群からなる金結晶薄膜からなり、前記バンプが第1及び第2の基板に形成されており、第1及び第2の基板のバンプ表面を押し当てて圧接することによって電気的接続を行うことを特徴とする。

【0034】本発明における金単結晶群の形成方法としては、金錯体溶液中の金錯体を分解処理することにより、溶液中の金を過飽和状態に移行させ、核形成密度の大きい基板表面のみに単結晶群からなるバンプを形成することを特徴とする。前記金錯体は[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>又は[AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>であり、前記分解処理は前記金錯体を構成する物質の溶液系からの揮発、又は還元剤の添加によって行われることを特徴とする。

【0035】本発明においては、核形成密度が大きい材料上に核形成密度の大きい材料からなる面を充分微小な面積にして配置することより、核形成密度が大きい材料上に単一核のみの核形成を行うことができる。この大きさは、好ましくは $10\mu m$ 以下、より好ましくは $5\mu m$ 以下である。

【0036】核形成密度が小さい材料からなる面と、核形成密度が大きい材料からなる面を配置する最大間隔は、核形成密度が小さい材料からなる面に、同じ条件で全面に形成した際の平均粒径以内であることが望ましい。換言すれば、配置する最大間隔を長くとるためにには、核形成密度の特に低いSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のセラミックス材料を用いることが好ましい。核形成密度の大きい材料としてはAu、Ti、Cu、W、WSi、MoSi、Fe、Si、Ge等を用いることができる。

【0037】金錯体溶液は、例えば、蒸留水にヨウ化カリウム及びヨウ素を投入してヨウ素水溶液を得た後、金を投入して搅拌溶解させて[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>を含有させた溶液であり、溶液中には金錯体[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>に他、I<sup>-</sup>、K<sup>+</sup>が存在するものである。ヨウ素水溶液は、ヨウ化カリウム以外のヨウ化化合物、例えばヨウ化アンモニウムを溶解することでも調製できる。

【0038】又、アルコールを溶媒として用いたヨウ素アルコール溶液や、アルコールと水の混合物を溶媒とし

て用いたヨウ素アルコール水溶液も本発明に用いることができる。溶液中のヨウ素、ヨウ化化合物の濃度は溶解することのできる金の量を左右する。金錯体は、 $[AuI_4]^-$ 以外としては $[AuCl_4]^-$ 、 $[Au(CN)_4]^-$ 、 $[Au(CN)_3]^-$ 等の錯体を用いることができる。

【0039】分解処理手段として、揮発や還元の処理操作を用いる。揮発処理は、金錯体溶液中に基板の表面を溶液に接した後、溶液を30~100℃に昇温しヨウ素等の前記の錯体成分を揮発させるものである。還元剤としては、例えばハイドロキノン、ピロガロール、バイロカテキン、グクシン、メトールハイドロキノン、アミドール、メトール(商品名)、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ナトリウムなどの他、溶液中で還元作用を有する物質が用いられる。

#### 【0040】

【実施例】以下、実施例に基いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

#### 【0041】実施例1

図1は、本発明の走査型トンネル顕微鏡用試料基板を示す断面図で、本発明の一つの特徴を最も良く表わしている。A1は下地基板、A2は貴金属単結晶群である。上記構成において、A1の下地基板としてSiを、又A2の貴金属単結晶としてAuを用いた具体例について以下詳細に説明する。

【0042】ヨウ化カリウム(KI)40gと、ヨウ素(I<sub>2</sub>)6gを純水500mlに搅拌溶解して得られたヨウ素溶液に、金(Au)3gを搅拌溶解させた。得られた金ヨウ素錯体溶液をストック溶液として、該ストック溶液の100mlを分取して反応用ビーカに入れ、これにさらに蒸留水500mlを加えて搅拌し結晶成長用母液とした。該母液中にフッ酸で自然酸化膜をエッティングしたシリコン基板を沈漬し、ホットプレート上で80℃に加熱する。ヨウ素が昇華して溶液が透明な薄黄色になると、平板状の金結晶群がSi表面上一面に2000個/mm<sup>2</sup>程度の密度で生成した。

【0043】この結晶群の中の1つの結晶を走査型電子顕微鏡観察した写真を図2に示す。直径は、15μm強で、結晶群のはば平均的粒径に相当するものである。形状は、平板面が111方位で、これが成長して出来た特徴的な正六角形形状を呈している。図3は、この金結晶群のX線回折パターンを示すもので111方位に配向しており、その分散角は0.924°と小さく結晶性が高いことが判る。

【0044】さらに、この111方位の平板面のSTM像を図4に示す。走査範囲は、500nm×500nmでこの面内での粗さP-V値は、0.77nmと非常に良好な平滑性を示した。このようにして得られた下地Si上のAu単結晶群からなるSTM用試料基板の使用例を図5に示す。A3は下地Si、A4はAu単結晶、A

5は高分子膜で、例えばLB法(ラングミュア・プロジェット法)によるベヘン酸:CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>20</sub>COOHといった脂肪酸の一種を観察対象とした。A6はSTM用探針で、Pt-Irの機械加工したものである。

【0045】下地基板としては、本方法で用いる金錯体溶液によって重大な腐食が起こらないものであれば如何なる材料をも用いる事ができる。すなわち、各種金属及びその化合物を適宜用いることができる。尚、本方法の貴金属単結晶として、金を材料とするものを例示したが、この他ハロゲン化錯体ができる貴金属材料例えば、Pt, Pd, Rh, Ir等への応用も可能である。

#### 【0046】実施例2

図6は実施例2のX線マスク作製工程の断面図である。保持枠となる基板B11は、Siウェハーがよく用いられる。今回は、直徑3インチ厚さ2mmのものを用いた。その基板をプラズマCVD(PCVD)装置にセットする。先ず、背圧を $2 \times 10^{-6}$ Torrまで吸引した後、水素で10%に希釈されたシランガス5sccmとアンモニアガス20sccmを、下部電極にあけられた穴から供給した。基板B11の温度を250℃に加熱し、圧力 $5 \times 10^{-3}$ Torrで高周波パワー20Wを印加して窒化珪素を厚さ1μmに成膜し、X線透過膜B12として、図6(a)に示すようにする。その上に電子線レジストPMMA(OEBR-1000:商品名、東京応化製)を塗布し、電子線描画装置にて所望の微細レジストパターンB14を形成し図6(b)に示すようにする。

【0047】X線透過膜B12のパターニングを、RIE装置にて行う。背圧を $1 \times 10^{-5}$ Torrまで吸引した後、CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>=50+5sccm流し、 $5 \times 10^{-2}$ Torrで200W印加して、エッティングする。その際、レジストパターンB14も同時にエッティングされ、図6(c)のようになる。レジストパターンB14の残存を防ぐため、X線透過膜B12のエッティング終了後、ガスを酸素ガスのみにして、エッティングしておくと良い。

【0048】核形成密度の大きい材料からなる面として保持枠B11であるSiからなる面を、核形成密度の小さい面としてX線透過膜B12であるSiN、金錯体として $[AuI_4]^-$ を、分解処理手段として揮発を用いることにより、金を0.8μm選択成長させX線吸収体B13を作製し、図6(d)示すようにする。金錯体としては、 $[AuI_4]^-$ の他に、 $[AuCl_4]^-$ 、 $[Au(CN)_2]^-$ 、 $[Au(CN)_3]^-$ などを用いることができる。その詳細を以下に記す。

【0049】蒸留水500mlにヨウ化カリウム40g及びヨウ素6gを投入して搅拌溶解させた。この溶液に金を3g投入して搅拌溶解させた。溶解後、この溶液から100ml分取して反応容器にいれ、これにさらに蒸留水を500ml加えて搅拌し結晶成長用溶液とした。この際溶液中には、金錯体 $[AuI_4]^-$ の他I<sub>3</sub><sup>-</sup>、K<sup>+</sup>が存在するものと考えられる。

【0050】ヨウ素水溶液は、ヨウ化カリウム以外のヨウ化化合物、例えばヨウ化アンモニウムを溶解することでも調製出来る。又、アルコールを溶媒として用いたヨウ素アルコール溶液や、アルコールと水の混合物を溶媒として用いたヨウ素アルコール・水溶液も本発明に用いることができる。溶液中のヨウ素、ヨウ化化合物の濃度は、溶解することのできる金の量を左右する。

【0051】次いで、基板の表面を希フッ酸に浸漬してSi上の表面酸化膜を除去した後、結晶成長用溶液に接し、溶液を80℃に加熱して放置した。昇温はヨウ素成分の揮発を促進させるためであるので30～100℃の間で選択し、核発生密度を調整する。溶液系内では、I<sup>3-</sup>の状態で存在するヨウ素成分の揮発による、溶液系内の平衡状態の維持のための[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>からのI成分の解離による分解、又は[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>の形で存在する錯体中のヨウ素成分の直接の揮発による分解が進行すると考えられ、結果として金が過度飽和状態となる。

【0052】溶液中で過飽和状態となった金は、核形成密度の高いSi基板表面のみにランダムな核として析出する。本発明の方法において特徴的なこととして、核形成密度が低い状態のまま、核が自己整合的に成長する。解析の結果、形成された結晶は、欠陥のない単結晶であり、111方位を有していた。

【0053】約1時間成長を続けると、結晶同志が衝突し、粒界が形成され、核形成密度の大きい材料(Si)からなる面を覆い、単結晶群からなる金結晶薄膜が選択的に形成出来た。核形成密度の小さい材料(SiN)からなる面には、核の発生は見られなかった。本実施例では、極めて平滑な表面を有する金単結晶を形成できる効果が見られる。このことは、溶液系に存在するヨウ素が、その金溶解作用により、成長中の金結晶上の新たな核発生を抑制するためであると考えられる。

【0054】先ずX線吸収体B13が形成された基板を、再度プラズマCVD装置にセットする。X線透過膜B12を作製した時と同じ条件でX線透過膜B12'を1μm形成し、図6(e)に示すようにする。最後に、Siウェハーを30wt%水酸化カリウム(110℃)にてバックエッチングし、保持枠B11を形成し、図6(f)に示すように、X線マスクとして完成する。上記の方法で作製したX線吸収体は、表面粗さが非常に小さく、応力フリーであるため、X線透過率が一定で且つ位置精度の高いマスクを作製でき、欠陥や破損の発生の確率も低くすることができるので、高精度が要求されるX線露光に用いるマスクを供給することが可能である。

#### 【0055】実施例3

図7は実施例3のX線マスク作製工程の断面図である。保持枠となる基板B21は、Siウェハーが用いられる。今回は、直徑3インチ厚さ1mmのものを用いた。その基板を熱分解CVD装置にセットする。先ず、背圧を2×10<sup>-6</sup>Torrまで吸引した後、水素で10%に希釈

されたシランガス50sccm流して、圧力を0.3～0.5Torrとし、基板温度600～650℃に加熱して、ポリシリコン(1μm)を形成し、X線透過膜B22とした。次に、プラズマCVD装置において、背圧を1×10<sup>-6</sup>Torrまで吸引した後、水素で10%に希釈されたシランガス10sccmとメタンガス10sccmを、下部電極にあけられた穴から供給した。基板B21の温度を650℃に加熱し、圧力5×10<sup>-3</sup>Torrで高周波パワー50Wを印加して炭化珪素を厚さ1μmに成膜し、X線透過膜B22'として、図7(a)に示すようにする。

【0056】その上に2層レジストの下層となるPIQ(商品名、日立化成製)、上層となるSi含有レジストSNR(商品名、東洋曹達)を塗布し、電子線描画装置にて所望の微細レジストパターンB24を形成し図7(b)に示すようにする。次いで、X線透過膜B22'のエッチャリングを、RIE装置にて行う。背圧を1×10<sup>-5</sup>Torrまで吸引した後、SF<sub>6</sub>ガス20sccmを流し、5×10<sup>-2</sup>Torrで200W印加し、SiCをエッチャリングする。その際、レジストパターンB24も同時にエッチャリングされ、図7(c)のようになる。レジストパターンB24の残存を防ぐため、X線透過膜B22'のエッチャリング終了後、ガスを酸素ガスにして、エッチャリングしておくと良い。

【0057】核形成密度の大きい材料からなる面としてX線透過膜B22であるポリシリコン(P-Si)からなる面を、核形成密度の小さい面としてX線透過膜B22'であるSiCを、金錯体として[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、分解処理手段として還元剤を用いることにより、金を0.8μm選択成長させX線吸収体B23を作製し、図7(d)示すようにする。その詳細を以下に述べる。

【0058】蒸留水500mlにヨウ化カリウム40g及びヨウ素6gを投入して攪拌溶解させた。この溶液に金を3g投入して攪拌溶解させた。溶解後この溶液から100ml分取して反応容器にいれ、さらに蒸留水を500ml加えて攪拌し結晶成長用溶液とした。作成した基板を希フッ酸に浸漬してp-Si(ポリSi)上の表面酸化膜を除去した後、基板表面を結晶成長用溶液に接し、溶液中にハイドロキノン100mgを溶解した水溶液30mlをゆっくり加え放置した。3時間後基板を取り出し観察したところ、p-Si上に111方位を有する単結晶群が形成されていた。本発明に使用される還元剤としては、ハイドロキノンの他にビロガロール、バイロカテキン、グクシン、メトールハイドロキノン、アミトール、メトール、亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ナトリウムなど、溶液中で還元作用を有する物質が挙げられる。

【0059】さらに、再びプラズマCVD装置に基板をセットし、X線透過膜B22'と同じ成膜方法により炭化珪素を厚さ1μmに形成し、X線透過膜B22''として、図7(e)に示すようにする。Siウェハーを30wt%水酸化カリウム(110℃)にてバックエッチャン

グし、保持枠B 2 1を形成して、図7 (f) に示すようになる。上記の方法で作製したX線吸収体は、表面粗さが非常に小さく、応力フリーであるため、X線透過率が一定で且つ位置精度の高いマスクを作製でき、欠陥や破損の発生の確率も低くすることができるので、高精度が要求されるX線露光に用いるマスクを供給することができる。

#### 【0060】実施例4

図8は本実施例4のX線マスク作製工程の断面図である。保持枠となる基板B 3 1は、Siウェハーで、直径3インチ厚さ2mmのものを用いた。その基板を熱分解CVD装置にセットする。先ず、背圧を $2 \times 10^{-6}$ Torrまで吸引した後、水素で10%に希釈されたシランガス50sccm流し、圧力を0.3~0.5Torrとし、基板温度600~650℃に加熱し、ポリシリコン(1μm)を形成し、X線透過膜B 3 2とした。次に、プラズマCVD装置において、背圧を $1 \times 10^{-6}$ Torrまで吸引した後、水素で10%に希釈されたシランガス5sccmとアンモニアガス20sccmを、下部電極にあけられた穴から供給した。

【0061】基板B 3 1の温度を250℃に加熱し、圧力 $5 \times 10^{-3}$ Torrで高周波パワー20Wを印加して窒化珪素を厚さ1μmに成膜し、X線透過膜B 3 2' とし、図8 (a) に示すようにする。その上に電子線レジストPMMA (OEBR-1000:商品名、東京応化製)を塗布し、電子線描画装置にて所望の微細レジストパターンB 3 4を形成し図8 (b) に示すようにする。X線透過膜B 3 2' のパターニングを、RIE装置にて行う。背圧を $1 \times 10^{-5}$ Torrまで吸引した後、CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>=50+5sccmを流し、 $5 \times 10^{-2}$ Torrで200W印加し、エッティングする。その際、レジストパターンB 3 4も同時にエッティングされ、図8 (c) のようになる。レジストパターンB 3 4の残存を防ぐため、X線透過膜B 3 2のエッティング終了後、ガスを酸素ガスのみにして、エッティングしておくと良い。

【0062】核形成密度の大きい材料からなる面としてX線透過膜B 3 2であるポリシリコンからなる面、核形成密度の小さい面としてX線透過膜B 3 2' であるSiN、金錯体として[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、分解処理手段として揮発を用いることにより、金を0.8μm選択成長させX線吸収体B 3 3を作製し、図8 (d) 示すようにする。その詳細を以下に述べる。

【0063】塩酸60mlと硝酸20mlを混合して王水を調製した後、この溶液に金を4g投入して搅拌溶解させた。溶解後、この溶液から30ml分取して反応容器にいれ、ここにさらに蒸留水を300ml加えて搅拌し、結晶成長用溶液とした。作成した基板を希フッ酸に浸漬して表面酸化膜を除去した後、基板表面を結晶成長用溶液に接し、次いで、溶液を40℃に加熱した後水酸化カリウム30gを溶解した水溶液を徐々に加え、放置

した。1.5時間後基板を取り出し観察したところ、p-Si上に111方位を有する単結晶群が形成されていた。

【0064】Siウェハーを30wt%水酸化カリウム(110℃)にてバックエッティングし、保持枠B 3 1を形成し、図8 (e) に示すようにする。上記の方法で作製したX線吸収体は、表面粗さが非常に小さく、応力フリーであるため、X線透過率が一定で且つ位置精度の高いマスクを作製でき、欠陥や破損の発生の確率も低くすることができるので、高精度が要求されるX線露光に用いるマスクを供給することが可能である。

#### 【0065】実施例5

図9は本発明の実施例5のX線マスク作製工程の断面図である。保持枠となる基板B 4 1は、Siウェハーが用いられる。本例では、直径3インチ厚さ1mmのものを用いた。その基板をプラズマCVD装置にセットし、背圧を $1 \times 10^{-6}$ Torrまで吸引した後、水素で10%に希釈されたシランガス10sccmとメタンガス10sccmを、下部電極にあけられた穴から供給した。基板B 4 1の温度を650℃に加熱し、圧力 $5 \times 10^{-3}$ Torrで高周波パワー50Wを印加して炭化珪素を厚さ1μmに成膜し、X線透過膜B 4 2とし、図9 (a) に示すようにする。

【0066】その上に2層レジストの下層となるPIQ (商品名、日立化成製)、上層となるSi含有レジストSNR (商品名、東洋曹達)を塗布し、電子線描画装置にて所望の微細レジストパターンB 4 4を形成し図9 (b) に示すようにする。次にX線透過膜B 4 2のエッティングを、RIE装置にて行う。背圧を $1 \times 10^{-5}$ Torrまで吸引した後、SF<sub>6</sub>ガス20sccmを流し、 $5 \times 10^{-2}$ Torrで200W印加して、SiCをエッティングする。その際、レジストパターンB 4 4も同時にエッティングされ、図9 (c) のようになる。レジストパターンB 4 4の残存を防ぐために、X線透過膜B 4 2のエッティング終了後、ガスを酸素ガスにしてエッティングしておくと良い。

【0067】核形成密度の大きい材料からなる面として保持枠B 4 1であるSiからなる面を、核形成密度の小さい面としてX線透過膜B 4 2であるSiCを、金錯体として[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>を、又分解処理手段として還元剤を用いることにより金を0.8μm選択成長させX線吸収体B 4 3を作製し、図9 (d) 示すようにする。その詳細を以下に述べる。

【0068】蒸留水500mlにヨウ化カリウム40g及びヨウ素6gを投入して搅拌溶解させた。この溶液に金を3g投入して搅拌溶解させた。溶解後、この溶液から100ml分取して反応容器にいれ、ここにさらに蒸留水を500ml加えて搅拌し結晶成長用溶液とした。作成した基板を希フッ酸に浸漬してSi上の表面酸化膜を除去した後、基板表面を結晶成長用溶液に接し、溶液中に亜硫酸ソーダ10mgを溶解した水溶液30mlを

ゆっくり加え放置した。3時間後基板を取り出し観察したところ、Si上に111方位を有する単結晶群が形成されていた。

**【0069】** Siウェハーを30wt%水酸化カリウム(110℃)にてバックエッチングし、保持枠B41を形成し、図9(e)に示すようにする。上記の方法で作製したX線吸収体は、表面粗さが非常に小さく、応力フリーであるため、X線透過率が一定で且つ位置精度の高いマスクを作製でき、欠陥や破損の発生の確率も低くすることができるので、高精度が要求されるX線露光に用いるマスクを供給することが可能である。

#### 【0070】実施例6

本実施例を図13に基いて説明する。Siウェハーをアニール処理し、表面にSiO<sub>2</sub>の熱酸化膜C5を形成して、Ti(C2)を全面に蒸着したのち、レジストを用いたエッチングにより、図13(a)の如くSiO<sub>2</sub>膜C5上に最小グレーティングピッチ6μmのTi薄膜C2が輪帯状に形成された基板を得た。

**【0071】** 蒸留水にヨウ化カリウム及びヨウ素を投入してヨウ素水溶液を得てから金を投入し搅拌溶解させ、[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>を含有する金錯体溶液を調製した。次いで、前記の基板の表面を溶液に接した後、溶液を80℃に昇温して、ヨウ素成分の揮発を促進させた。溶液中で過飽和状態となった金C3は、核形成密度の高いTi基板C2表面のみにランダムな核として析出した(図13(b)参照)。さらに成長を続けると図13(c)の如く、結晶同志が衝突し、粒界C4が形成され、核形成密度の大きい材料からなる面を覆い、平均粒径約2μm、最大粒径約5μmの単結晶群からなる金結晶薄膜が選択的に形成出来た。核形成密度の小さい材料からなる面には、核の発生は見られなかった。

**【0072】** このようにして1段の段階状回折格子が得られた。次に最小グレーティングピッチ3μmの第2のフォトマスクを用いて前記第1の輪帯状のパターンと位置合わせを行った後に、図13(d)の如く、第2の輪帯状のレジストパターンC6を形成させる。ここで、前記金単結晶の選択的形成法を用いて、前記第1の輪帯状の金単結晶C3の上にさらに金単結晶C3を形成させた(図13(e)参照)。このプロセスの場合は、核形成密度の大きい材料は、前記第1の輪帯状の金単結晶C3であり、又、核形成密度の小さい材料としては、レジストC6を用いている。このようなプロセスを数回くり返し行なうことにより、金単結晶より成る多段の段階状の回折格子素子が得られた。

#### 【0073】実施例7

本発明の段階状回折格子素子の例を図14に基いて説明する。核形成密度の大きい材料として金、核形成密度の小さい材料としてレジストを用いて回折格子素子を形成した例である。SiウェハーC1上に従来の真空蒸着法、CVD法、電解メッキ法、無電解メッキ法などを用

いて、金の薄膜C2を形成する。該金の薄膜が形成されたSiウェハーC1に、レジストC6を塗布し、第1の輪帯状のフォトマスクを露光した後に、図14(a)に示す如く、輪帯状のレジストパターンを得る。

**【0074】** 該基板に、金錯体として[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>を、又分解処理手段として揮発処理を用いた結晶の成長を実施例6と同様に行ない、1段の段階状回折格子素子(図14(b)参照)を形成した。さらに、レジスト6を塗布した後に、第2の輪帯状のフォトマスクを用いて第2の輪帯状のレジストパターン(図14(c)参照)を得た後、前記の方法で金の単結晶を選択的に成長させ(C3')、2段の段階状回折格子素子を得た(図14(d)参照)。

**【0075】** 以上、本実施例においては、2段の回折格子素子の場合の例を示したが、同様のプロセスを数回くり返し行なうことによって、多段の回折格子素子を作製することもできる。又、本実施例では輪帯状のマイクロフレネルレンズ等の例を用いたが、ブレーズド回折格子の場合についても同様の方法が適用でき、この場合には、レジストパターンを作製するのに用いるフォトマスクを変更することで容易に対応できる。

#### 【0076】実施例8

図16に、本発明のバンプ形成のプロセス概略図を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる第1の基板D1上にバンプ形成用核となるTi膜D2を形成した基板D1に、金錯体として[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>を用い、分離処理手段として揮発処理によってバンプを形成した例である。

**【0077】** 図16(a)に示すように、Ti膜D2を真空電子ビーム蒸着法により50nm厚みに成膜した。このTi膜D2上にレジスト層を塗布し、露光、現像を行いバーニングを行った。このレジスト層をマスクとして、CF<sub>4</sub>ガスを用いた反応性イオンエッチング(RIE)を行いTiをバーニングし、レジスト層を剥離し図16(b)に示すバンプ形成用核D3を形成した。バンプ形成用核D3のパターンは、3μm角で、200μm間隔の列状とした。

**【0078】** 先ず蒸留水500mlにヨウ化カリウム40g及びヨウ素6gを投入してヨウ素水溶液を得た後、金3gを投入し搅拌溶解させ、[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>を含有する金錯体水溶液を調製した。溶解後、この溶液から100ml分取して容器に入れ、これにさらに蒸留水を500ml加えて搅拌しバンプ成長用溶液とした。次いでTiを形成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板1の表面を溶液に接した後、溶液を80℃に昇温し、ヨウ素成分の揮発を促進させた。

**【0079】** 溶液系内では、I<sub>3</sub><sup>-</sup>の状態で存在するヨウ素成分の揮発による溶液内の平衡状態の維持のための[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>からのI成分の解離による分離、又は、[AuI<sub>4</sub>]<sup>-</sup>の形で存在する錯体中のヨウ素成分の直接の揮発による分解が進行し、結果として、金が過飽和

状態となる。溶液中で過飽和状態となった金は、図16(c)に示すようにTi表面のみに単一核として析出したが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板面には、金の析出は見られなかつた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基板は50分間、パンプ成長用溶液に接した。析出した金単結晶の厚みは1μm、粒径は100μmであった。このようにして形成した金単結晶をパンプD4として用いる。

【0080】図16(c)の上面図を図17に示す。形成したTi表面上のパンプD4となる金結晶を解析した結果、欠陥のない単結晶であり、111方位を有しており、すなわち図17のような6角形となつた。さらにトンネル電流顕微鏡(STM)により単結晶表面の任意の1μm角内の表面観察を行つた所、単結晶表面の凹凸は0.5nmであった。本発明によるパンプは、極めて平滑な表面を有する金単結晶からなる。

【0081】次に、第1の基板と電気的接続を行う第2の基板上へパンプを形成するプロセスを説明する(図18参照)。第2の基板として、熱酸化膜SiO<sub>2</sub>(D6)にて被覆されたSi基板D5を用いて第1の基板と同様にパンプ形成用核D3'を熱酸化膜上D6に形成した。パンプ形成用核D3'としては、ICプロセスにて用いることの多いタンゲステンWを使用した。タンゲステン膜の作製はタンゲステンターゲットをスパッタリング法にてスパッタして200nm成膜した。パンプ形成用核はTiと同様のバーニングプロセスを用いて、寸法は3μm角のパターンとした。図16に示すプロセスに用いたと同様のパンプ成長用溶液に、第2の基板を80℃、50分間接することによりパンプD4'を形成した。

【0082】上記方法により形成したパンプを用い、本発明のパンプボンディングを説明する。第1の基板のパンプと第2の基板のパンプとの位置合わせを行つた後に、図18に示すように第1の基板に第2の基板を押し当てる。本発明のパンプは金単結晶であり且つ前記のように原子オーダーの極めて平滑な面を有しており、平滑面同士での分子間引力により吸着し、最終形態としてパンプD4及びD4'は金属結合状態となる。押し当てて圧接する際の荷重は基本的には第2の基板の自重で良いが、各パンプの厚みに差が生じた場合や、第1又は第2の基板に反りがある場合に際して、パンプ当たり数g程度の荷重を印加する。

【0083】このようにして形成した本発明のパンプボンディングの、パンプ間同士の抵抗を測定した所、20~70μΩであり、この抵抗値からパンプ間は金属結合となっていることは明らかである。この値は従来のマイクロパンプボンディングと比べても極めて小さいものである。

#### 【0084】実施例9

図19に基いて本発明のパンプボンディング及びパンプの形成方法を以下に説明する。蒸留水500mlにヨウ

化アンモニウム40g及びヨウ素10gを投入して搅拌溶解させた。この溶液に金を3g投入して搅拌溶解させた。溶解後、この溶液から100ml分取して反応容器に入れ、ここにさらに蒸留水を500ml加えて搅拌し結晶成長用溶液とした。第1の基板として熱酸化膜(厚み0.5μm)が形成されたSi基板D36上にTiを電子ビーム蒸着法により0.1μm厚みに形成し、実施例8と同様の方法によりTiからなるパターン5μm角のパンプ形成用核D33を形成した。パンプ形成用核D33の間隔は20μmの3×3のマトリックス状にとした(図19参照)。

【0085】このようにして作製した第1の基板を、前記結晶成長用溶液に接し、ついで、溶液を80℃に加熱して、1時間放置した。図19に示す単結晶群からなるパンプD34を得た。図19(a)は側面図、図19(b)は上面図である。単結晶は111方位を有し、径は20μm程であった。熱酸化膜上には核の発生は認められなかつた。STMで観察した結果、個々の単結晶表面の凹凸は1μm角内で0.5nmであった。

【0086】次に、第2の基板にパンプを形成した。基板としては、熱酸化膜が0.5μm厚みに形成されたSi基板上に、減圧CVD法により成膜したポリSi(p-Si)膜を50nm厚みに形成したものを用いた。このp-Si膜上にレジストを塗布し、露光、現像を行い、レジストパターンを形成した。レジストパターンをマスクとしてSF<sub>6</sub>ガスを用いたRIEによりp-Siをバーニングしレジスト層を剥離した。パターンは5μm径である。このようにして作製した第2の基板を希フッ酸に浸漬してp-Si表面の表面酸化膜を除去し、実施例8に用いたと同様のヨウ化カリウム、ヨウ素からなる金錯体溶液(結晶成長溶液)に接した。第2の基板上に単結晶からなる径50μmのパンプを形成した。

【0087】上記のように形成した金の単結晶群からなるパンプを有する第1の基板と、単結晶からなるパンプを有する第2の基板とを、パンプが重なるように位置合わせし、押し当てて圧接することにより、パンプボンディングを行つた。パンプ間の抵抗を測定したところ150μΩであった。

#### 【0088】実施例10

40 本発明のパンプの形成方法の他の実施態様を示す。用いた結晶成長用溶液としては、塩酸60mlと硝酸20mlを混合して王水を調製し、この溶液に金を4g投入して搅拌溶解させ、さらにこの溶液から30ml分取して反応容器に入れ蒸留水を300ml加え搅拌したもの用いた。基板としては、Si基板上に減圧CVD法により窒化シリコン(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)膜を0.3μm成膜した基板を用いた。パンプ形成用核として、前記Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜をバーニングし露出したSi面を用いた。Si面のパターンは3μm径とした。

【0089】次に、この基板を結晶成長用溶液と接触さ

21

せた後、水酸化ナトリウム30gを溶解した水溶液を徐々に加え、溶液を40℃で放置した。1時間後基板を取り出し観察したところ、Si径内に111方位の単結晶が形成された。核形成密度の小さい窒化シリコン膜面上には、核の発生は認められなかった。

## 【0090】

【発明の効果】上記のように、結晶性が高く極めて平滑性の良好な且つ高性能なSTM試料観察用基板を、液相からの貴金属析出法を用いる事によって極めて簡便に得ることができる。

【0091】又、所望のパターンを有するX線吸収体、該吸収体を支持するX線透過膜、及びこれらを保持する保持枠からなるX線マスクの形成方法において、前記X線吸収体の所望の位置に核形成密度の大きい材料からなる面を設け、不所望の位置に核形成密度の小さい材料からなる面を隣接して配し、金錯体溶液中の金錯体を分解処理することにより、溶液中の金を過飽和状態に移行させ、前記核形成密度の大きい基板表面のみに111方位の高い単結晶群からなる金結晶薄膜の選択堆積により形成されたX線吸収体を有するX線マスク構造体と、そのX線マスクの製造方法によって、電解メッキのようにメッキ電極となる金属薄膜を必要とせず煩雑な金属薄膜の剥離が不要となる。又、核形成密度の小さい材料とX線透過膜を兼用することにより、吸収体を透過膜で保護することができ、吸収体の欠陥や破損を減少させることができる。

【0092】又、数10μm程度の線幅までの吸収体は単結晶で形成されるので、表面粗さは非常に小さく、且つ、応力フリーの吸収体を作製することができ、X線透過率が一定で且つ位置精度の高いマスクとなる。従って上記のマスクは、高精度のX線露光に好適に用いることができる。

【0093】又、本発明は金の溶解された溶液の溶解度をコントロールすることにより、特別な装置は一切必要とせず、しかも、常圧、常温に近い温度で金結晶薄膜を選択的に形成することができ、フォトリソ技術を用いてレジストパターンを加工した後に、本発明による金の選択的形成プロセスを数回くり返すことによって、多段の階段状回折格子素子を構成することができる。又、結晶粒径は表面材料及び錯体種によりコントロールすることもでき、特に、成長系の溶液種を選択することで、極めて平滑な表面を有する単結晶群からなる金結晶薄膜を得ることができ、回折格子素子として散乱やロスの少ない高品質の光学素子を構成することができる。

【0094】さらに上記のように、本発明に係るバンプポンディング及びバンプの形成方法は、特殊な装置を一切必要とせずに、バンプ形成用基板を用いることなく、常温に近い温度で、且つ低圧で圧接するのみで>Contact抵抗値の極めて低い第1の基板と第2の基板を容易に電気的接続することができる。又、本発明のバンプの形

22

成方法は、成長系の溶液種を選択することで極めて平滑な表面を有する単結晶を種々の材料の基板上に形成することを可能にする。さらに、本発明のバンプは単結晶群よりなるために耐腐食性、低抵抗性、耐メルト性などで優れたものとなる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による走査型トンネル顕微鏡用試料基板を示す断面図。

【図2】本発明による平板状金単結晶の形態を示すSEM像。

10 M像。

【図3】金単結晶群の結晶性を示すX線回折結果。

【図4】図2の金単結晶の平坦性を示すSEM像。

【図5】走査型トンネル顕微鏡用基板として用いた例を示す概略図。

【図6】本発明によるX線マスク構造体の工程断面図。

【図7】本発明による他の例のX線マスク構造体の工程断面図。

【図8】本発明による他の例のX線マスク構造体の工程断面図。

20 【図9】本発明による他の例のX線マスク構造体の工程断面図。

【図10】従来のX線マスク構造体の工程断面図。

【図11】従来のX線マスク構造体の工程断面図。

【図12】従来のX線マスク構造体の工程断面図。

【図13】本発明による階段状回折格子素子の作製プロセスを示す形成工程図。

【図14】他の形成工程図。

【図15】従来の階段状回折格子素子の形成工程図。

30 【図16】実施例8のバンプ形成方法のプロセス・フロー図。

【図17】実施例8のバンプの正面図。

【図18】実施例8のバンプポンディングの全体構成図。

【図19】実施例9の単結晶群からなるバンプの構成図。

【図20】従来例のバンプポンディングのプロセス・フロー図。

## 【符号の説明】

A 1 下地基板

40 A 2 貴金属単結晶群

A 3 Si下地基板

A 4 Au単結晶

A 5 高分子膜

A 6 探針

B 11, B 21, B 31, B 41, B 51, B 61, B 71 保持枠(基板)

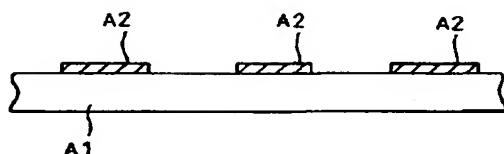
B 12, B 12', B 22, B 22', B 22'', B 32, B 32', B 42, B 52, B 62, B 72 X線透過膜

50 B 13, B 23, B 33, B 43, B 53, B 63, B

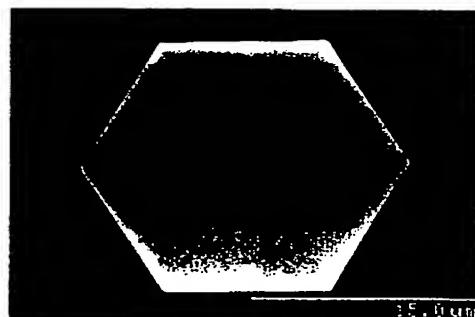
7 3 X線吸収体	
B 1 4 , B 2 4 , B 3 4 , B 4 4 , B 5 4 , B 6 4 , B	
7 4 レジスト	
B 5 5	メッキ電極
C 1	基板
C 2	核形成密度の大きい面
C 3	金
C 4	粒界
C 5	核形成密度の小さい面
C 6	レジスト
D 1	A <sub>12</sub> O <sub>3</sub> 基板
D 2	T i 膜
D 3 , D 3' , D 3 3	バンプ形成用核
D 4 , D 4' , D 3 4	バンプ

D 5 , D 3 1	
D 6 , D 3 6	
D 4 1	
D 4 3	
D 4 4	
D 4 5	
D 4 6	
D 4 7	
D 4 8	
10 1 0 1	
1 0 2	
1 0 3	
1 0 4	

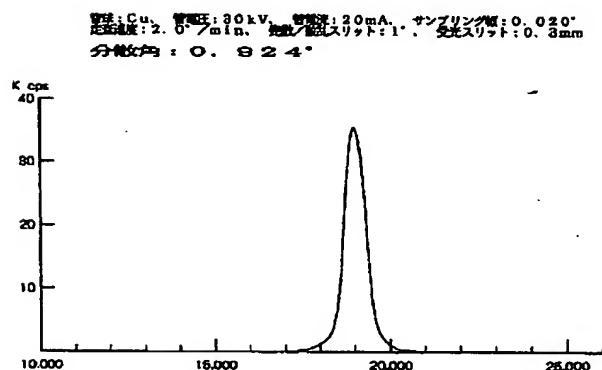
【図1】



【図2】

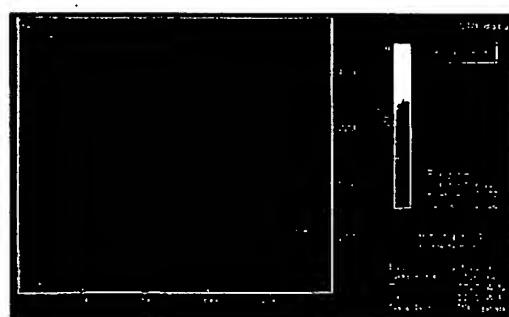


【図3】

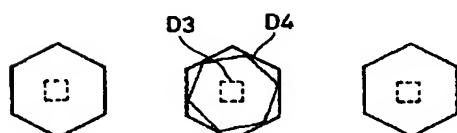


【図4】

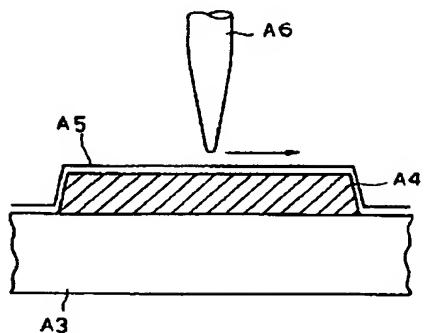
露光: Pxy-1, 電圧モード: Height, バイアス電圧: 100, 1mV  
トントル電圧: 1, 0mA, 運転周波数: 1.93Hz  
走査範囲: X=1mm, Y=1mm, Z=0.1mm



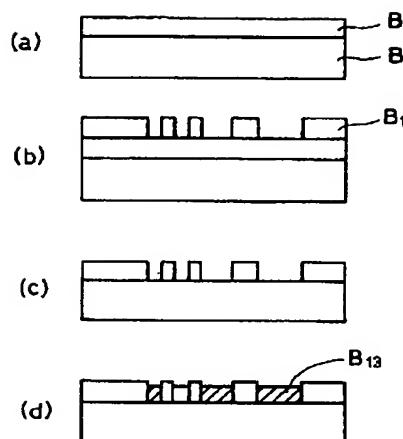
【図17】



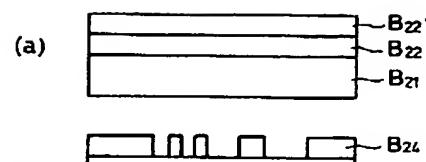
【図5】



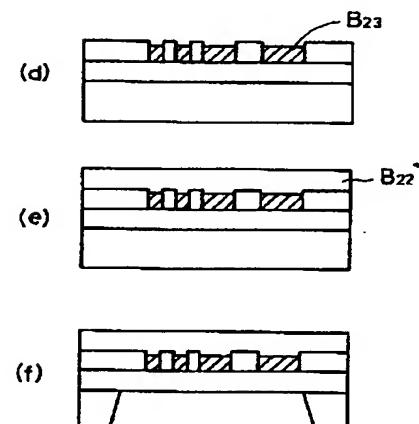
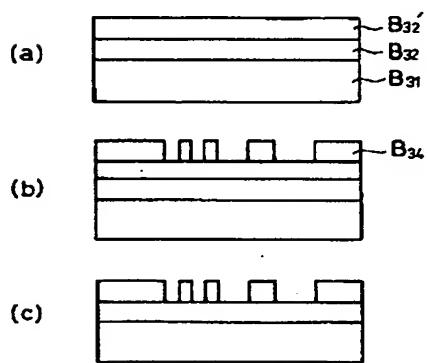
【図6】



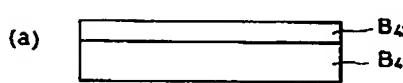
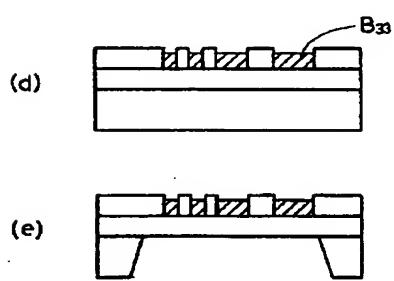
【図7】



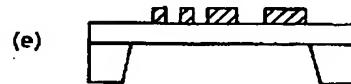
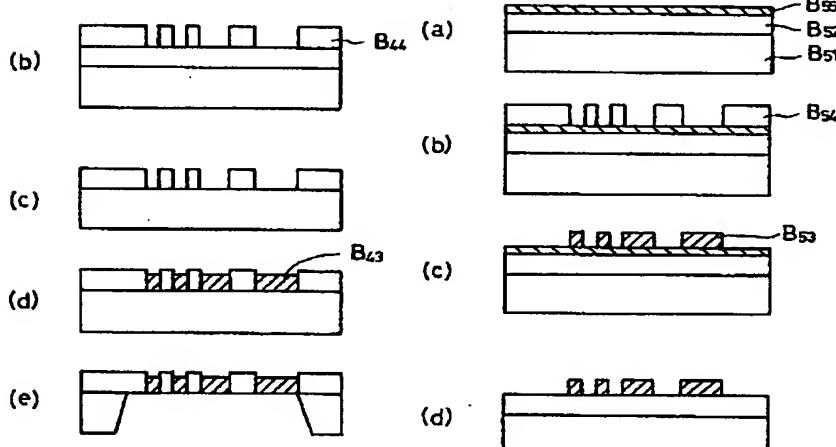
【図8】



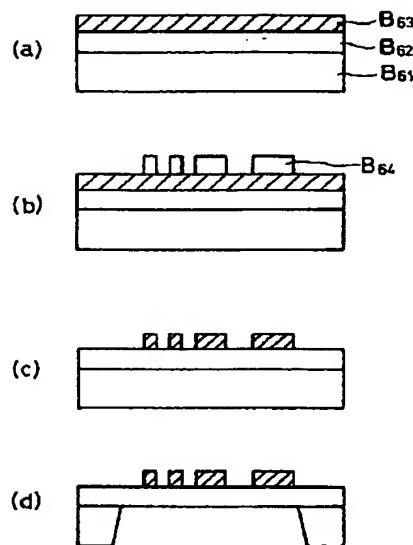
【図9】



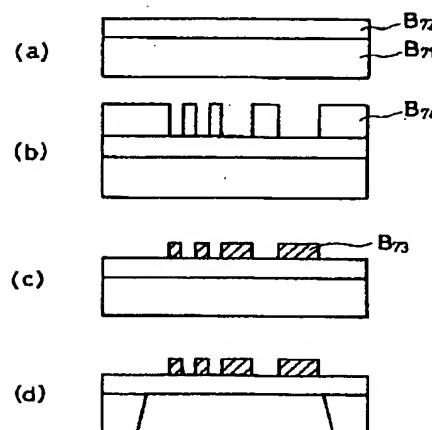
【図10】



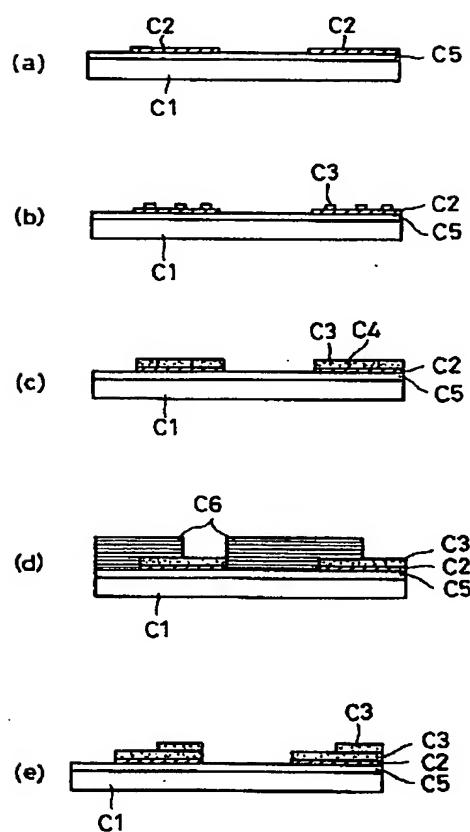
【図11】



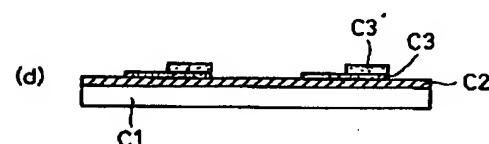
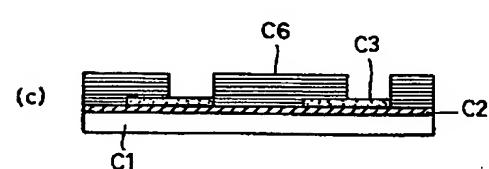
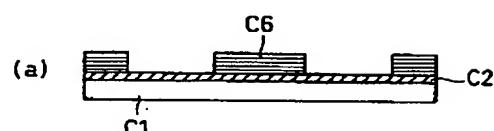
【図12】



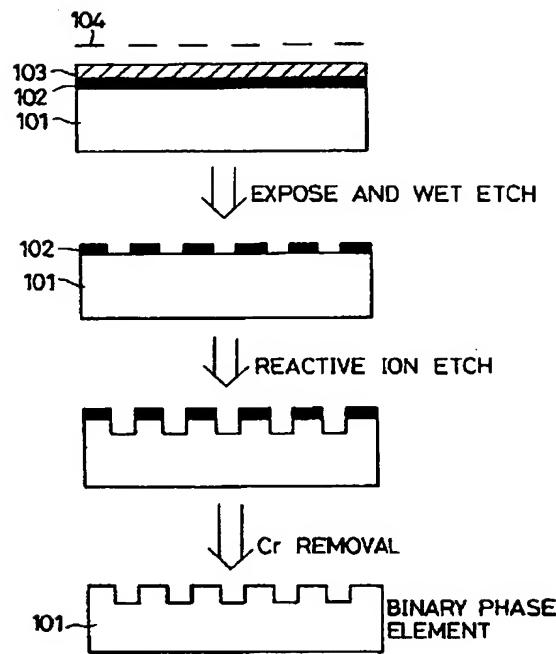
【図13】



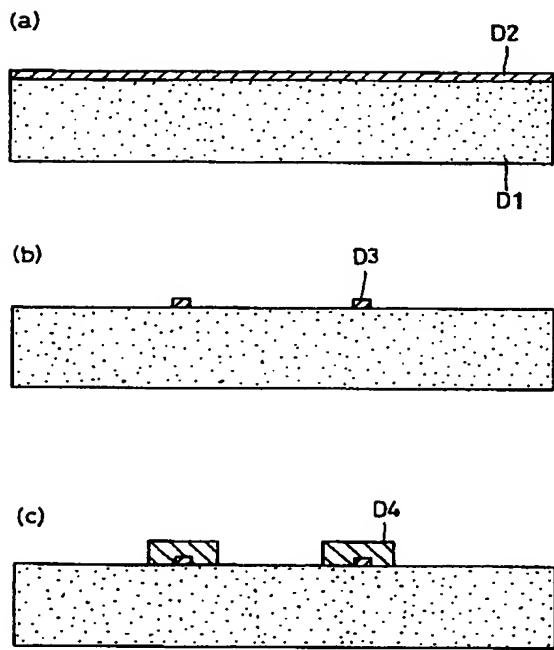
【図14】



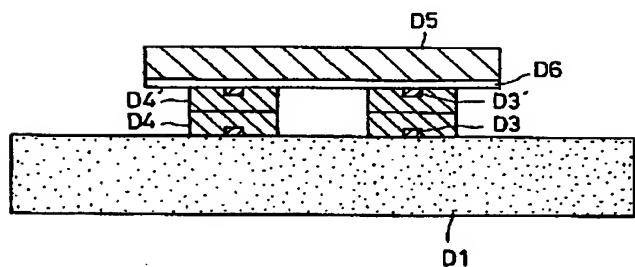
【図15】



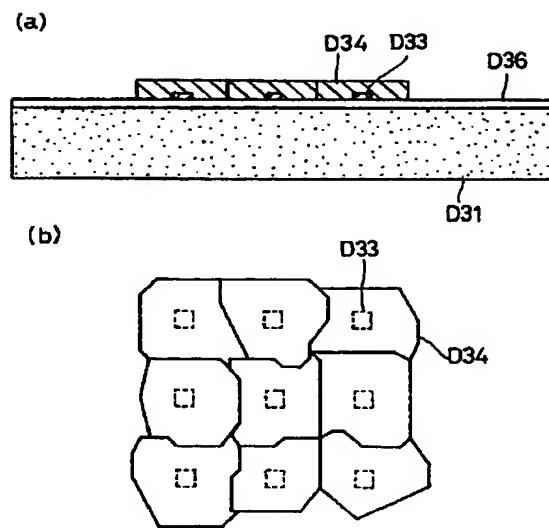
【図16】



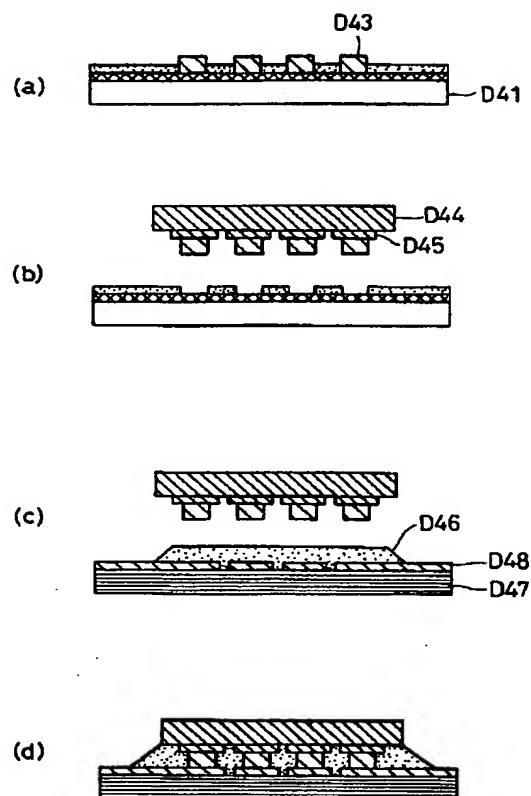
【図18】



【図19】



【図20】




---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

G 21 K 1/06

識別記号 庁内整理番号

D 8607-2G

F I

技術表示箇所

(72)発明者 谷口 尚郷

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 八木 隆行

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内